 ©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Zur Kenntniss der Campherchloride.

II. Abhandlung.

Von **F. V. Spitzer.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. A. Lieben.)

In meiner ersten Abhandlung[1] über diesen Gegenstand habe ich feststellen können, dass die Producte, welche bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher entstehen, von der Menge des zur Reaction angewandten Phosphorchlorides und besonders der dabei eingehaltenen Temperatur beeinflusst werden.

Wenn die Reaction zur Vermeidung jeder Temperatur-Erhöhung unter Abkühlung ausgeführt wird, so tritt keine Salzsäureabspaltung ein und man erhält ein reines homogenes bei 155—155,5° C. schmelzendes Campherdichlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ nahezu in der theoretisch berechneten Menge. Die Darstellungsweise und die Eigenschaften dieser Verbindung habe ich in der bereits erwähnten Abhandlung näher beschrieben und füge noch hinzu, dass bei einer kürzlich im hiesigen Laboratorium in grösserem Massstabe ausgeführten Darstellung ungefähr 95% der theoretisch berechneten Menge erhalten wurden. Ich habe angeführt, dass dieses Chlorid aus einer concentrirten ätherischen Lösung in grossen, farblosen Krystallen erhalten werden kann. Ebenso schöne Krystalle habe ich erhalten, wenn die Lösung des Campherdichlorides in Phosphoroxychlorid, welche entsteht, wenn man auf Campher in der Kälte Phosphorpentachlorid einwirken lässt, der Winterkälte ausgesetzt wurde. Herr Prof. v. Lang war so freundlich, an diesen die krystallographische Bestimmung auszuführen. Es möge mir gestattet sein, demselben auch an dieser Stelle dafür meinen Dank auszusprechen.

---

[1] Sitzungsber. d. k. Ak. d. W., 1878.
An. d. Ch. 196, 259.
Ber. d. d. chem. Ges., XI, 1878.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Krystallform rhombisch.
Elemente $a : b : c = 0{,}9174 : 1 : 1 \cdot 6864$.
Beobachtete Flächen von 100, 010, 110, 011.

Normalwinkel

	ber.	beobachtet.
$110 \cdot 010 =$	—	47°28′
$011 \cdot 010 =$	—	59°20′
$110 \cdot 011 =$	69°50′	69°53′

Die Krystalle sind nach der Axe c verlängert.

Wird die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher unter Erwärmen ausgeführt, so tritt dabei immer Salzsäure auf und man erhält aus Gemengen bestehende Reactionsproducte. Als nach Pfaundler's[1] Angaben zur Darstellung von Campherdichlorid 1 Mol. Campher mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid unter Erwärmen (schliesslich zur Lösung des Phosphorchlorids auf 100—115°) behandelt wurde, entstand ein Product, dessen Chlorgehalt für die Formel $C_{10}H_{16}Cl_2$ stimmte. Nachdem das Product wiederholt fractionirt umkrystallisirt wurde, zeigte die erste Fraction den Schmelzpunkt von etwa 140° C. während die letzten Fractionen ein gegen 90° C. schmelzendes Chlorid enthielten, dessen Analyse der Formel $C_{10}H_{16}Cl_2$ entsprechende Zahlen lieferte. Es lag demnach die Möglichkeit vor, dass das nach Pfaundler bereitete Chlorid eine mit dem hochschmelzenden Campherdichlorid isomere Verbindung enthält. In der folgenden Arbeit habe ich getrachtet, diese Frage zur Entscheidung zu bringen. Anderseits waren meine Versuche dahin gerichtet, das von Pfaundler beschriebene Camphermonochlorid $C_{10}H_{15}Cl$., dessen Existenz nach meiner früheren Arbeit fraglich erschien, zu gewinnen.

Es ist mir nicht gelungen, diese Aufgaben in entscheidender Weise zu lösen, obzwar ich die Versuche zur Darstellung des Monochlorides vielseitig geändert habe. Die dabei erhaltenen Resultate mögen jedoch hier Erwähnung finden, da sie möglicherweise nachfolgenden Arbeiten als Anhaltspunkt dienen können.

a. **Campherdichlorid.** Das in grösserer Menge nach Pfaundler's Angaben bereitete Product wurde durch Umkrystallisiren aus

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 115, 29.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Äther-Alkohol in mehrere Fractionen getheilt. In der ersten Fraction konnte in verhältnissmässig geringer Menge eine gegen 138 bis 140° C. schmelzende Verbindung isolirt werden, deren Schmelzpunkt durch Umkrystallisiren nicht mehr wesentlich verändert wurde. Die Analyse ergab folgendes:

I. 0,2462 Gr. Substanz lieferten 0,3791 Gr. Ag. Cl. = 38·09% Cl.
II. 0,256 „ 0,3988 = 38·53

Der Formel $C_{10}H_{16}Cl_2$ entsprechen 34·29% Cl.

Das Umkrystallisiren wurde mit Ausschluss der ersten Fraction weiter fortgesetzt und in dieser Serie zeigten die verschiedenen Fractionen folgenden Chlorgehalt:

II. Fraction, Schmelzpunkt 138° C. — 36·66% Cl.[1]
IV. „ gegen 93° C. — 36·74% Cl.[2]

Die letzte Fraction bildete einen Krystallbrei, welcher zur Entfernung des noch anhaftenden Alkohols in ätherischer Lösung mit Wasser wiederholt gewaschen, darauf mit Chlorcalcium getrocknet und dann vom Äther wieder befreit wurde. Es hinterblieb dabei eine von wenig Öl durchzogene Krystallmasse, die folgenden Chlorgehalt zeigte:

I. 0,2517 Gr. ergaben 0.3416 Gr. Ag. Cl. = 33·57% Cl.
II. 0.2223 „ 0.2932 = 32·63 „

Aus den analytischen Resultaten der verschiedenen Fractionen kann man den Schluss ziehen, dass das aus 1 Mol. Campher mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid unter Erwärmen erhaltene Product ein Gemenge ist, welches einen chlorreicheren und chlorärmeren Körper als $C_{10}H_{16}Cl_2$ enthält. Das Phosphorpentachlorid wirkt somit bei Temperaturerhöhung chlorirend auf den Campherkern ein. Eine vollständige Isolirung der einzelnen Bestandtheile dieses Gemenges ist mir nicht gelungen. Nach diesen Resultaten erscheint die Existenz eines isomeren Campherdichlorides sehr fraglich.

***b*. Versuche um zum Camphermonochlorid $C_{10}H_{15}$ Cl. zu gelangen.** Nach Pfaundler[3] erhält man diese Verbindung, wenn

[1] 0.263 Gr. Substanz lieferten 0.3898 Gr. Ag. Cl.
0.2742 „ „ „ 0.4073
[3] Annal. d. Ch. u. Ph., 115, 29.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

man auf 1 Mol. Campher 1 Mol. Phosphorpentachlorid einwirken lässt und das Gemenge auf dem Wasserbade erwärmt. In der Anfangs citirten Abhandlung habe ich angegeben, dass auf diese Weise die Verbindung $C_{10}H_{15}$ Cl. nicht erhalten werden kann. Ich habe meine früheren Versuche wiederholt und dabei meine Angaben bestätigt gefunden, anderseits neue Wege zur Gewinnung des Campherchlorides eingeschlagen.

I. 1 Mol. Campher mit 1 Mol. Phosphorchlorid auf dem Wasserbade erwärmt, ergab ein bei 69—76° C. schmelzendes Reactionsproduct, welches bei der Analyse 26.72% Cl. zugleich einen ungefähr 13% Campher entsprechenden Gehalt von Sauerstoff zeigte.[1] Zur Entfernung des Camphers wurde das Product in möglichst wenig Phosphoroxychlorid gelöst und mit etwas Phosphorpentachlorid durch zehn Tage stehen gelassen, hierauf aus der Lösung das Campherchlorid wieder isolirt. Das Rohproduct zeigte dann den Schmelzpunkt von 100° C. Nach dreimaligem fract. Umkrystallisiren aus Äther Alkohol zeigte die bei 130—132° C. schmelzende erste Fraction einen Chlorgehalt von 34.87%[2] (f. $C_{10}H_{16}Cl_2$ ber. 34.29% Cl).

II. 1 Mol. Campher mit $1^1/_3$ Mol. Phosphorchlorid unter Erwärmen auf dem Wasserbade behandelt, lieferte ein bei 85° schmelzendes Chlorid mit 31.29% Cl.[3]

III. Wurde Campher in der nöthigen Menge Phosphoroxychlorid gelöst, in die kochende Lösung durch ein weites Kühlrohr die $1^1/_3$ Mol. entsprechende Menge Phosphorchlorid in kleinen Portionen allmälig eingetragen, und darauf das Phosphoroxychlorid abdestillirt. Beim Fällen mit Wasser blieb die ausgeschiedene Krystallmasse selbst nach 24stündigem Stehen von einem Öl durchtränkt, es wurde durch Abpressen entfernt und das Product dann umkrystallisirt.

Die erste Fraction schmolz bei 75—80° C. und ergab 25.84% Cl.[4]

---

[1] 0·2852 Gr. Substanz lieferten 0.3081 Gr. Ag Cl.

0·2963 Gr. Substanz lieferten 0·6948 Gr. CO_2 entsprechend 63·95% C. und 0·214 Gr. H_2O entsprechend 8·02% H.

[2] 0·2292 Gr. Substanz ergaben 0·3231 Gr. Ag Cl.

[3] 0·3506 Gr. Substanz ergaben 0·4435 Gr. Ag Cl.

[4] 0·2719 Gr. Substanz lieferten 0·2841 Gr. Ag Cl.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die zweite Fraction schmolz bei 70—72° C. und ergab 26.39% Cl.[1]

Selbst als dieses Product in Phosphoroxychlorid gelöst und unter Durchleiten eines lebhaften Kohlensäurestromes durch 24 Stunden gekocht wurde, änderte sich der Chlorgehalt desselben nicht wesentlich.[2] Aus diesen Versuchen geht hervor, dass auch bei der Einwirkung von gleichen resp. $1^1/_3$ Mol. Phosphorpentachlorid auf Campher in der Wärme kein einheitliches Product entsteht. Die in der Wärme unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Producte enthalten einen chlorärmeren Körper als Campherdichlorid, jedoch nähert sich der Chlorgehalt derselben mehr oder weniger der letzteren Verbindung. Daraus scheint hervorzugehen, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher stets Campherdichlorid gebildet wird, welches dann beim Erwärmen zum Theile Salzsäure abspaltet, ohne dass jedoch aus einem derartigen Producte durch Umkrystallisiren die Verbindung $C_{10}H_{15}Cl$. isolirt werden könnte. Ich habe daher andere Wege zur Gewinnung dieses Körpers eingeschlagen, und zwar waren die weiteren Versuche dahin gerichtet, aus dem reinen bei 155—155·5° C. schmelzenden Campherdichlorid die Verbindung $C_{10}H_{15}$ Cl. darzustellen. In einer früheren Abhandlung habe ich bereits erwähnt, dass Campherdichlorid mit Wasser erwärmt, in reichlicher Menge Salzsäure abspaltet. Durch wiederholtes Kochen mit Wasser und Marmor ist es jedoch nicht gelungen, die Verbindung $C_{10}H_{15}$ Cl. zu gewinnen.

Beim Erwärmen mit der fünfzehnfachen Menge Wasser im zugeschmolzenen Rohre, durch 14 Stunden im Wasserbade, spaltet das Campherdichlorid ungefähr 60% der für 1 Mol. berechneten Menge Salzsäure ab. Beim weiteren Erhitzen mit erneuertem Wasser selbst bei 150° C. wird nur mehr wenig Salzsäure abgespalten. Das krystallinische Reactionsproduct war von einem Öl durchtränkt, dieses wurde abgesaugt und die Krystallmasse dann aus reinem Aceton umkrystallisirt. Das mit Chlorcalcium

---

[1] 0·2779 Gr. Substanz lieferten 0·2965 Gr. Ag Cl.

[2] 0·2591 Gr. Substanz (Schmelzpunkt 80—85 lieferten 0·2624 Gr. Ag. Cl. entsprechend 25·05% Cl.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

getrocknete Öl ergab bei der Analyse 16·05% Cl.[1] (f. $C_{10}H_{15}$ Cl. ber. 20·82% Cl.) Der Umstand, dass der Chlorgehalt des Öles unter dem für $C_{10}H_{15}$ Cl. berechneten liegt, legt die Vermuthung nahe, dass aus dem Campherdichlorid unter Abspaltung von 2 Mol. Salzsäure etwas Cymol gebildet wird, das einen Theil des Chlorids löst.

Beim fractionirten Umkrystallisiren der festen Substanz zeigte die erste Fraction den Schmelzpunkt von 79—90° C. und ergab 26 09% Cl.[2]

Die dritte Fraction schmolz bei 67—70° C. und lieferte folgende analitische Resultate:[3] 25·54% Cl., 63·65% C. und 8·24% H., woraus sich ein Sauerstoffgehalt von 2·57% ergibt. Nachdem das als Ausgangsproduct dienende Campherdichlorid frei von Sauerstoff war, scheint demnach beim Erwärmen desselben mit Wasser ausser einer Salzsäureabspaltung zugleich eine theilweise Substitution des Chlors mittelst OH einzutreten. Der Sauerstoffgehalt des auf diese Weise erhaltenen Reactionsproductes konnte auch noch indirect nachgewiesen werden. Das aus $C_{10}H_{16}Cl_2$ durch Abspaltung von Salzsäure entstehende Product besitzt nämlich die Eigenschaft, sich wieder mit Salzsäure zu verbinden, und man durfte erwarten, dass, wenn dasselbe sauerstofffrei ist, daraus wieder $C_{10}H_{16}$ Cl_2 zurückgebildet wird. Ein Theil der durch Abspaltung von Salzsäure aus reinem Campherdichlorid mittelst Wasser erhaltenen krystallinischen Verbindung wurde in Äther gelöst und die Lösung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Nach zweitägigem Stehen im zugeschmolzenen Rohre wurde die Substanz zur Trockene gebracht, gepresst, in ätherischer Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und schliesslich wieder vom Äther befreit. Die erhaltene krystallinische Verbindung schmolz bei 100—150° C. und lieferte blos 30·65% Cl.[4] (f. $C_{10}H_{16}$ Cl_2 ber. 34·29% Cl.)

---

[1] 0·2928 Gr. Substanz lieferten 0·19 Gr. Ag Cl.

[2] 0·224 Gr. Substanz gaben 0·2363 Gr. Ag Cl.

[3] 0·2281 Gr. Substanz gaben 0·2355 Gr. Ag Cl.
0·2283 Gr. gaben 0·5328 Gr. CO_2 und 0·1693 Gr. H_2O.

[4] 0·1983 Substanz gaben 0·2457 Gr. Ag Cl.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Um nun doch zu einem sauerstofffreien Reactionsproducte zu gelangen, wurde das Campherdichlorid statt mit Wasser mit Anilin (im Verhältniss 1 Mol. Anilin auf 1 Mol. Chlorid) in zugeschmolzenen Röhren durch 10 Stunden auf 110° erhitzt. Der Röhreninhalt war nahezu vollständig erstarrt und wurde zur Entfernung des gebildeten salzsauren Anilins wiederholt mit Wasser behandelt. Die Flüssigkeit wurde mit etwas verdünnter Essigsäure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt, ebenso der feste Rückstand mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung mit stark verdünnter Schwefelsäure, hierauf mit Wasser wiederholt ausgeschüttelt, hinterliess nach dem Verdampfen des Äthers eine mit Öl durchzogene Krystallmasse. Das Öl wurde durch Absaugen entfernt und der feste Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die erste etwa $^2/_3$ Theile des Reactionsproductes betragende Fraction wurde mit Anilin nochmals auf 110° C. durch 10 Stunden erhitzt und darauf wie früher behandelt. Die so erhaltene gepresste und getrocknete Substanz zeigte den Schmelzpunkt von 102 — 110° C. und ergab bei der Analyse 29·16% Cl.[1] Die zweite Fraction enthielt 26·95% Cl.[2]

Das mit Anilin behaltene Product war frei von Sauerstoff. Als es auf die angegebene Weise mit Salzsäure behandelt wurde, entstand ein bei 145—147° C., welches bei der Analyse 34·94% Cl.[3] zeigte (für $C_{10}H_{16}Cl_2$ ber. 34·29% Cl.).

Diese Versuche zeigen, dass sich das Campherdichlorid nicht glatt in Monochlorid überführen lässt, es spaltet nur zum Theile Salzsäure ab. Möglicherweise wird dabei die Verbindung $C_{10}H_{15}Cl$. gebildet, jedoch kann dieselbe durch Umkrystallisiren nicht isolirt, somit eine Existenz nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Nach den Resultaten dieser und meiner vorhergehenden Arbeit, in welchen ich die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher unter mannigfach abgeänderten Umständen untersucht habe, kann ich nicht umhin, die Ansicht auszusprechen, dass die von Pfaundler als bei 70° C. schmelzendes Campherdichlorid und als bei 60° C. schmelzendes Camphermonochlorid

---

[1] 0·2012 Gr. Substanz lieferten 0·2372 Gr. Ag Cl.

[2] 0·1982 Gr. Substanz lieferten 0·2159 Gr. Ag Cl.

[3] 0.205 Gr. Substanz lieferten 0·2896 Gr. Ag Cl.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

beschriebenen Körper blosse Gemenge sein dürften, und dass das Hauptproduct der Reaction wohl unter allen Umständen das von mir beschriebene bei 155—155·5° Cels. schmelzende Campherdichlorid ist. Bringt man gleiche Mol. Phosphorpentachlorid und Campher zur Einwirkung, so erhält man dasselbe gemengt mit unverändertem Campher. Wendet man einen grösseren Überschuss von Phosphorpentachlorid an und erwärmt dabei, so mischen sich Chlorsubstitutionsproducte bei. Wird die Reaction unter Erwärmen ausgeführt, so tritt immer eine theilweise Abspaltung von Salzsäure ein, unter Bildung einer chlorärmeren Verbindung als $C_{10}H_{16}Cl_2$ Die Verbindung $C_{10}H_{15}$ Cl. Camphermonochlorid, konnte jedoch weder direct durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher unter Erwärmen, noch aus dem reinen Campherdichlorid durch Abspaltung von Salzsäure gewonnen werden.